



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer : **94810454.2**

(51) Int. Cl.⁶ : **C11D 1/825, D06L 3/02,
C11D 3/37, D06M 13/17**

(22) Anmeldetag : **03.08.94**

(30) Priorität : **12.08.93 CH 2395/93**

(72) Erfinder : **Kuratli, Rolf**
Im Heimatland 8
CH-4058 Basel (CH)
Erfinder : **Stehlin, Albert**
Rue de Bougue 6
F-68300 Rosenau (FR)
Erfinder : **Schreiber, Werner**
Riehenstrasse 264
CH-4058 Basel (CH)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
15.02.95 Patentblatt 95/07

(64) Benannte Vertragsstaaten :
BE CH DE ES FR GB IT LI

(71) Anmelder : **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

(54) Wässrige Textilhilfsmittel.

(55) Beschrieben werden schaumarme, wässrige Textilhilfsmittel, enthaltend
(a) ein nichtionogenes Tensid der Formel (1)
(b) ein nichtionogenes Tensid der Formel (2)
(c) eine polymere Verbindung aus einer ethylenisch ungesättigten Sulfonsäure oder Carbonsäure oder deren Anhydrid,
(d) ein Hydrotropiermittel und gegebenenfalls
(e) einen aliphatischen, gesättigten Monoalkohol.
Die Textilhilfsmittel eignen sich als Dispergiermittel und zum Netzen, Waschen und/oder Bleichen von Fasermaterialien.

Die vorliegende Erfindung betrifft schaumarme, silikonfreie, wässrige Textilhilfsmittel, ihre Herstellung und vielfache Verwendung z.B. als Netzmittel, Waschmittel, Dispergiermittel oder als Stabilisator in Peroxid-Bleichflotten.

Bei der Vorbehandlung von textilen Fasermaterialien werden Netzmittel eingesetzt, zu deren Aufgabe es beispielsweise gehört, die Ablösung von Faserunreinigungen oder den Bleichprozeß zu unterstützen. Solche Hilfsmittel müssen verschiedene applikatorische Anforderungen erfüllen. Sie müssen beispielsweise unter den häufig stark alkalischen Bedingungen chemisch stabil sein, eine kurze Benetzungsdauer aufweisen, schaumarm sein, Prozeßschaum unterdrücken können und darüber hinaus biologisch leicht abbaubar sein.

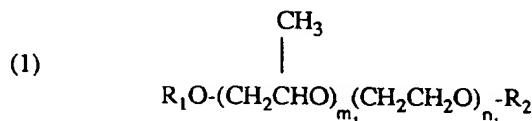
Aus dem Stand der Technik sind Netzmittel bekannt, die einen Gehalt an Fettalkoholpolyglykolethern und insbesondere endgruppenverschlossenen Fettalkoholpolyglykolethern, sogenannte "Mischether" aufweisen. So sind beispielsweise aus der EP-A-0,124,815 Mischether mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Fettsäure- und 7 bis 12 Ethylenoxydeinheiten in der Polyetherkette als schaumunterdrückende Zusätze zu schaumarmen Reinigungsmitteln bekannt. In der internationalen PCT-Anmeldung WO 92/15664 werden Textilhilfsmittel vorgeschlagen, die neben einer homopolymeren Verbindung aus einer ethylenisch ungesättigten Sulfonsäure oder Carbonsäure oder deren Anhydrid einen offenkettigen und/oder endgruppenverschlossenen Fettalkoholpolyglykolether enthalten.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass gewisse endgruppenverschlossene Fettalkoholpolyglykolether, die eine spezifische Kombination von Strukturelementen wie Fettsäurerest, Propoxylierungsgrad, Ethoxylierungsgrad und Endgruppenverschluß aufweisen, hinsichtlich Schaumverhalten, Netzvermögen, Alkalibeständigkeit und biologischer Abbaubarkeit eine ausgezeichnete Wirkung zeigen und daher für die Verwendung in Textilhilfsmitteln hervorragend geeignet sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher wässrige Textilhilfsmittel, enthaltend

(a) ein nichtionogenes Tensid der Formel

25



30

worin

R_1 einen streng linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen,

R_2 einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

m_1 0,5 bis 2 und

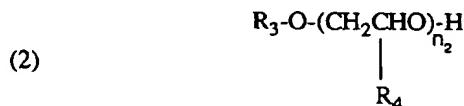
35

n_1 6 bis 9

bedeuten,

(b) ein nichtionogenes Tensid der Formel

40



45

worin

R_3 C₈-C₁₈-Alkyl

R_4 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

n_2 1 bis 40

bedeuten,

50

(c) eine polymere Verbindung aus einer ethylenisch ungesättigten Sulfonsäure oder Carbonsäure oder deren Anhydrid,

(d) ein Hydrotropiermittel und gegebenenfalls

(e) einen aliphatischen, gesättigten Monoalkohol.

55

Auf Grund der extremen Schaumarmut und des guten Dämpfungsvermögens von Prozeßschäumen kann bei den erfundungsgemäßen Textilhilfsmitteln auf den Zusatz weiterer schaumdämpfender Mittel, insbesondere silikonhaltiger Verbindungen, verzichtet werden.

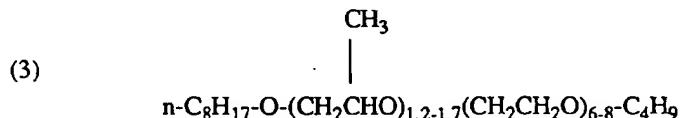
Der Substituent R_1 in Formel (1) stellt den geradkettigen Kohlenwasserstoffrest eines gesättigten aliphatischen Monoalkohols mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen dar, also n-Octyl, n-Nonyl oder n-Decyl. Vorzugsweise

bedeutet R₁ den n-Octyl-Rest. Der Begriff "streng linear" ist in diesem Zusammenhang so zu verstehen, dass der Gehalt an verzweigten Spezies im Alkyrest 0,5 Gew.% nicht übersteigen darf. Damit ist klargestellt, dass Mischether auf Basis von Oxoalkoholen, deren Anteil an verzweigten Homologen üblicherweise im Bereich von 5 bis 25 Gew.% liegt, als nichtionogene Tenside (a) nicht in Betracht kommen.

5 R₂ in Formel (1) bedeutet Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.Butyl oder tert.Butyl. Vorzugsweise bedeutet R₂ den n-Butylrest.

m₁ bedeutet insbesondere Zahlen von 1,2 bis 1,7 und n₁ Zahlen vorzugsweise von 6 bis 8 und insbesondere von 6 bis 7.

10 Hinsichtlich Schaumarmut, Netzvermögen und biologische Abbaubarkeit ist als Komponente (a) ein Mischether der Formel



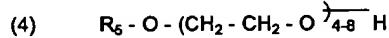
15 von ganz besonderem Interesse, der durch Anlagerung von zunächst Propylenoxid und dann Ethylenoxid an n-Octanol in den entsprechenden Molverhältnissen und nachfolgendem Endgruppenverschluss mit n- Butylchlorid zugänglich ist.

20 Die Herstellung dieser endgruppenverschlossenen nichtionogenen Tenside geschieht in an sich bekannter Weise, so z.B. durch Umsetzung von Propylenoxid und Ethylenoxid in den entsprechenden molaren Verhältnissen mit einem Mol des Alkohols R₁-OH, und nachfolgender Umsetzung des entstandenen Anlagerungsproduktes mit einem Alkylhalogenid R₂-Hal, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylchlorid.

25 Bei der Komponente (b) entsprechend Formel (2) handelt es sich um nicht endgruppenverschlossene nichtionogene Tenside (Nio-Tenside). Der Rest R₃ in Formel (2) leitet sich dabei von aliphatisch gesättigten C₈-C₁₈- Monoalkoholen ab, wie beispielsweise von natürlichen Alkoholen, wie z.B. Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol oder Stearylalkohol, sowie synthetischen Alkoholen, wie z.B. 2-Ethylhexanol, 1,1,3,3-Tetramethylbutanol, Octan-2-ol, Isononylalkohol, Trimethylhexanol, Trimethylnonylalkohol, n-Decanol, C₉-C₁₃-Oxoalkohol, Tridecylalkohol, Isotridecylalkohol oder linearen primären Alkoholen (Alfole) mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Einige Vertreter dieser Alfole sind Alfol (8-10), Alfol (9-11), Alfol (10-14), Alfol (12-13) oder Alfol (16-18). ("Alfol" ist ein eingetragenes Warenzeichen).

30 Als nichtionogene Tenside entsprechend Komponente (b) sind beispielsweise Anlagerungsprodukte von vorzugsweise 2 bis 10 Mol Ethylenoxid an gesättigte Fettalkohole mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen zu erwähnen.

35 Von ganz besonderem Interesse sind dabei nichtionogene Tenside der Formel



worin

40 R₆ C₁₁-C₁₃-Alkyl bedeutet.

Die Komponente (c) kann als homo- oder copolymerische Verbindung vorliegen.

45 Als monomere Ausgangsverbindung zur Herstellung der homopolymeren Verbindungen der Komponente (c) sind ethylenisch ungesättigte monomere Sulfonsäuren oder Carbonsäuren geeignet. Es können sowohl Monocarbonsäuren als auch Dicarbonsäuren und deren Anhydride sowie auch Sulfonsäuren, die jeweils einen ethylenisch ungesättigten aliphatischen Rest und vorzugsweise höchstens 7 Kohlenstoffatome aufweisen, eingesetzt werden. Bevorzugt sind Monocarbonsäuren mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, z.B. die Acrylsäure, Methacrylsäure, α -Halogenacrylsäure, 2-Hydroxyethylacrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure und Vinylsigsäure. Ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren sind vorzugsweise die Fumarsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure, ferner die Mesaconsäure, Citraconsäure, Glutaconsäure und Methylmalonsäure. Als Anhydrid dieser Säuren sei insbesondere Maleinsäureanhydrid genannt.

50 Als monomere Sulfonsäuren, die zur Homopolymerisation verwendet werden, kommen beispielsweise Vinylsulfonsäure oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure in Frage. Als polymerisierte Carbonsäuren stehen dabei die Polymethacrylsäure und vor allem die Polyacrylsäure im Vordergrund des Interesses. Die erfundungsgemäss einzusetzenden Polyacrylsäuren weisen dabei ein Molekulargewicht von 1'000 bis 2'000'000, vorzugsweise von 3'500 bis 800'000 auf.

55 Die Herstellung der Homopolymerisate der Komponente (c) der erfundungsgemässen Zusammensetzung erfolgt nach an sich bekannten Methoden, zweckmäßig in der Weise, dass man die entsprechende monomere

Verbindung in Gegenwart von Katalysatoren, zweckmäßig bei einer Temperatur von 60 bis 100°C polymerisiert.

Als Katalysatoren für die Herstellung der Komponenten (c) werden vorzugsweise freie Radikale bildende organische Initiatoren verwendet. Geeignete Initiatoren zur Durchführung der radikalischen Polymerisation sind z.B. symmetrische aliphatische Azoverbindungen wie Azo-bis-isobuttersäurenitril, Azo-bis-2-methyl-valeronitril, 1,1'-Azo-bis-1-cyclo-hexanitril und 2,2'-Azo-bis-isobuttersäurealkylester; symmetrische Diacylperoxide, wie z.B. Acetyl-, Propionyl- oder Butyrylperoxid, Benzoylperoxid, brom-, nitro-, methyl- oder methoxy-substituierte Benzoylperoxide sowie Lauroylperoxid; symmetrische Peroxydicarbonate, wie z.B. Diethyl-, Di-isopropyl-, Dicyclohexyl-, sowie Dibenzylperoxydicarbonat; tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperbenzoat oder tert.-Butylphenylperacetat sowie Peroxidicarbamate wie tert.-Butyl-N-(phenylperoxy)-carbamat oder tert.-Butyl-N-(2,3-dichlor- oder -4-chlorphenyl-peroxy)-carbamat. Weitere geeignete Peroxide sind: tert.-Butylhydroperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Di-cumolperoxid und tert.-Butylperpivalat. Eine weitere geeignete Verbindung ist Kaliumpersulfat, das bei der vorliegenden Erfindung bevorzugt eingesetzt wird.

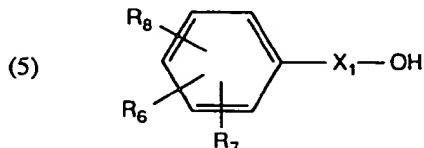
Die Katalysatoren werden in der Regel in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Ausgangsprodukte, eingesetzt.

Die Polymerisation wird vorteilhafterweise in inerter Atmosphäre, z.B. in Gegenwart von Stickstoff durchgeführt.

Liegt die Komponente (c) als copolymerre Verbindung vor, erfolgt die Herstellung "in situ", das heisst gleichzeitig und zusammen mit der Herstellung der erfindungsgemässen Zusammensetzung. Die Ausführungsform dieser Herstellungsvariante dieser Herstellungsvariante ist weiter unten beschrieben.

Als Hydrotropiermittel entsprechend Komponente (d) kommen in Betracht:

- Aromatische Alkohole der Formel



worin

X₁ -(CH₂)₁₋₆, -CH=CH-CH₂ oder -O-(CH₂)₂₋₆ und

R₆, R₇ und R₈, unabhängig voneinander, Wasserstoff, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy bedeuten.

35 Als Beispiele für Verbindungen der Formel (5) kommen Benzylalkohol, 2,4-Dichlorbenzylalkohol, Phenylethanol, Phenoxyethanol, 1-Phenoxy-2-propanol (Phenoxy-isopropanol) und Zimtalkohol in Betracht.

- Sulfonate von Terpenoiden oder ein- oder zweikernigen aromatischen Verbindungen, z.B. die Sulfonate des Camphers, Toluols, Xylools, Cumols und Naphthols;

40 - Aliphatische gesättigte und ungesättigte C₁-C₁₁-Monocarbonsäuren, wie die Essigsäure, Propionsäure, Capronsäure oder Undecylensäure;

- Gesättigte oder ungesättigte C₃-C₁₂-Di- oder Polycarbonsäuren, z.B. die Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Kork-, Azelain- und Sebacinsäure, die Undecan- und Dodecanedicarbonsäure, die Fumar-, Malein-, Wein- und Apfelsäure sowie die Citronen- und Aconitsäure.

45 Alle erwähnten organischen Säuren können auch in Form ihrer wasserlöslichen Salze, wie der Alkalimetall-, insbesondere Natrium- oder Kaliumsalze oder der Aminosalze vorliegen.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäss Hydrotropiermittel der Komponente (d) sind Alkylsulfate der Formel



50 worin

R₉ einen aliphatischen gesättigten, verzweigten oder geradkettigen Rest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen und

X₂ Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium bedeutet.

55 Liegt das Alkylsulfat als Salz vor, so kommen beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze in Betracht. Das Natriumsalz ist bevorzugt.

Ganz besonders bevorzugte Hydrotropiermittel der Komponente (d) sind Alkylsulfate, bei denen der Substituent R₉ in Formel (6) den Kohlenwasserstoffrest eines aliphatischen gesättigten Monoalkohols mit 4 bis

24 Kohlenstoffatome bedeutet. Der Kohlenwasserstoffrest kann geradkettig oder verzweigt sein.

Als aliphatische gesättigte Monoalkohole kommen dabei natürliche Alkohole in Betracht, wie z.B. Lauryl-, Myristyl-, Cetyl-, Stearyl-, Arachidyl- oder Behenylalkohol. Bevorzugt sind Verbindungen, bei denen sich der Substituent R₉ von verzweigten aliphatischen synthetischen Alkoholen mit 4 bis 12, insbesondere 4 bis 8 Kohlenstoffatomen ableitet, z.B. Isobutylalkohol, sek.Butanol, tert.Butanol, Isoamylalkohol, 2-Ethylbutanol, 2-Methylpentanol, 5-Methylheptan-3-ol, 2-Ethylhexanol, 1,1,3,3-Tetramethylbutanol, Octan-2-ol, Isononylalkohol, Trimethylhexanol, Trimethylnonylalkohol, n-Decanol oder C₉-C₁₁-Oxoalkohol.

Die Alkylsulfate können dabei bereits in Form ihrer Salze vorliegen und allein oder als (technisches) Gemisch untereinander in dem erfundungsgemäßen Netzmittel eingesetzt werden.

10 Ganz besonders bevorzugt wird als Hydrotropiermittel 2-Ethylhexylsulfat verwendet.

Die Alkylsulfate der Formel (6) sowie ihre Alkalimetall- oder Aminsalze können auch zusammen mit anderen Verbindungen als Hydrotropiermittel eingesetzt werden, z.B. mit C₁- bis C₁₀ - Alkylphosphonsäure oder C₁- bis C₁₀ - Alkylphosphonsäureestern.

15 Die Herstellung dieser Alkylsulfate erfolgt nach an sich bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit z.B. Schwefelsäure, Oleum, Chlorsulfinsäure oder Schwefeltioxid.

Als aliphatische Alkohole für die fakultative Komponente (e) kommen zweckmässigerweise geradkettige Alkohole in Betracht, die entweder synthetisch oder als Fettalkohole bekanntermassen aus natürlichen Rohstoffen zugänglich sind. Alkohole natürlicher Herkunft sind z.B. Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol oder Oleylalkohol. Bei den synthetischen Alkoholen handelt es sich in erster Linie um Alkohole, die sich von verzweigten Kohlenstoffen ableiten, wie z.B. Isobutylalkohol, sek.Butanol, tert.Butanol, Isoamylalkohol, 2-Ethylbutanol, 2-Methylpentanol, 5-Methylheptan-3-ol, 2-Ethylhexanol, 1,1,3,3-Tetramethylbutanol, Octan-2-ol, Isononylalkohol, Trimethylhexanol, Trimethylnonylalkohol, Decanol, C₉-C₁₁-Oxoalkohol oder Hexadecylalkohol. Selbstverständlich kann es sich bei den Alkoholen auch um Mischungen handeln. Derartige Mischungen können sich insbesondere von den in der Fettchemie üblichen technischen Mischungen von z.B. geradkettigen C₄-C₁₈-Alkoholen ableiten.

25 Bevorzugt werden erfundungsgemäße Textilhilfsmittel eingesetzt, die

- (a) ein nichtionogenes Tensid der Formel (1),
- (b) ein nichtionogenes Tensid der Formel (2)
- (c) Polyacrylsäure,
- (d) 2-Ethylhexylsulfat-Na-Salz und gegebenenfalls
- (e) 3,5,5-Trimethylhexanol

enthalten.

Von besonderem Interesse sind Textilhilfsmittel, die

- (a) ein nichtionogenes Tensid der Formel (3)
- (b) ein nichtionogenes Tensid der Formel (4),
- (c) Polyacrylsäure und
- (d) 2-Ethylhexylsulfat-Na-Salz

enthalten.

30 Die erfundungsgemäßen Textilhilfsmittel können durch Eintragen der Komponenten (a), (b), (c), (d) und gegebenenfalls (e) in Wasser hergestellt werden, oder dadurch, dass man die entsprechenden Komponenten unter Rühren mischt und deionisiertes Wasser hinzugibt, bis eine homogene Lösung vorliegt. Es handelt sich dabei um einen rein mechanischen Vorgang, der gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, beispielsweise von 30 bis 40°C durchgeführt wird. Eine chemische Reaktion findet dabei nicht statt.

35 Eine weitere Ausführungsform der Herstellung der erfundungsgemäßen Textilhilfsmittel besteht darin, dass man zunächst die Komponente (c) durch Umsetzung einer monomeren ethylenisch ungesättigten Sulfinsäure oder Carbonsäure oder deren Anhydrid in Gegenwart einer oder mehrerer der Verbindung des nichtionogenen Tensids (a) und/oder (b) in Anwesenheit eines Katalysators herstellt, den pH-Wert auf ca. 4,5 einstellt und dann die restlichen Komponenten hinzugibt, bis eine homogene Lösung vorliegt.

40 Das fertig hergestellte Textilhilfsmittel weist einen pH-Wert von 3 bis 5, vorzugsweise von 3,5 bis 4,5 auf. Zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes verwendet man z.B. Magnesiumhydroxid, Kaliumhydroxid, Mono-, Di- oder Triethanolamin und vor allem Natriumhydroxid.

45 Bevorzugte erfundungsgemäße Textilhilfsmittel enthalten, bezogen auf das gesamte Gemisch, wobei sich die Gew.% auf den Feststoffgehalt beziehen:

- 3 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.% der Komponente (a),
- 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.% der Komponente (b),
- 3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.% der Komponente (c)
- 1-15, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.% der Komponente (d),
- 0-10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.% der Komponente (e) und

ad 100 % Wasser.

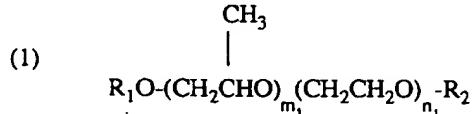
Die neuen Formulierungen stellen schaumarme und silikonfreie Textilhilfsmittel mit schmutzlösender Wirkung dar. Sie zeichnen sich auf Grund ihrer flüssigen Handelsform durch einfache Handhabung aus, weshalb sie besonders für moderne Dosiereinrichtungen geeignet sind. Sie sind universell einsetzbar und können daher für verschiedene Anwendungszwecke in Betracht kommen.

Beispielsweise können sie als Netzmittel, Textilwaschmittel, Dispergiermittel oder als Stabilisator in Peroxid-Bleichflotten eingesetzt werden.

Ferner eignen sie sich hervorragend als universelles Haushaltswaschmittel.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach auch ein Verfahren zum Netzen, Waschen und/oder Bleichen von Fasermaterialien, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man diese Materialien in wässrigem Medium in Gegenwart eines Textilhilfsmittels, enthaltend

(a) ein nichtionogenes Tensid der Formel



20

worin

R_1 einen streng linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen,

R_2 einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

m_1 0,5 bis 2 und

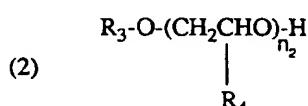
25

n_1 6 bis 9

bedeuten,

(b) ein nichtionogenes Tensid der Formel

30



35

worin

R_3 $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ -Alkyl

R_4 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

n_2 1 bis 40

bedeuten,

40

(c) eine polymere Verbindung aus einer ethylenisch ungesättigten Sulfonsäure oder Carbonsäure oder deren Anhydrid,

(d) ein Hydrotropiermittel und gegebenenfalls

(e) einen aliphatischen, gesättigten Monoalkohol,

behandelt.

45

Vorzugsweise kommen für dieses Verfahren Textilhilfsmittel in Betracht, die

(a) ein nichtionogenes Tensid der Formel (3)

(b) ein nichtionogenes Tensid der Formel (4),

(c) Polyacrylsäure und

(d) 2-Ethylhexylsulfat-Na-Salz

50

enthalten.

Die Einsatzmengen, in denen die erfindungsgemäßen Textilhilfsmittel den Behandlungsflotten zugesetzt werden, betragen von 0,1 und 60, vorzugsweise von 0,2 und 10 g pro Liter Behandlungsflotte. Diese Flotten können noch weitere Zusätze enthalten, z.B. Entschlackungsmittel, Farbstoffe, optische Aufheller, Alkalien wie Natriumhydroxid, Wasserstoffperoxid und Magnesiumsalze.

55

Als Fasermaterialien kommen in Betracht: Cellulose, insbesondere unvorbehandelte natürliche Cellulose wie z.B. Hanf, Leinen, Jute, Zellwolle, Viskose, Azetatreyon, native Cellulosefaser und besonders Rohbaumwolle, Wolle, Polyamid-, Polyacrylnitril- oder Polyesterfasermaterialien sowie Fasermischungen, z.B. solche aus Polyacrylnitril/Baumwolle oder Polyester/Baumwolle.

Das zu behandelnde Fasermaterial kann in verschiedenen Verarbeitungsstufen vorliegen, so z.B. das celulosehaltige Material als loses Material, Garn, Gewebe oder Gewirke. Hierbei handelt es sich also in der Regel stets um textile Fasermaterialien, die aus reinen textilen Cellulosefasern oder aus Gemischen von textilen Celulosefasern mit textilen Synthesefasern hergestellt werden. Das Fasermaterial kann kontinuierlich oder dis-
5 kontinuierlich in wässriger Flotte behandelt werden.

Die wässrigen Behandlungsflossen können in bekannter Weise auf die Fasermaterialien aufgebracht werden, vorteilhaft durch Imprägnieren am Foulard, wobei die Flottenaufnahme etwa 70 bis 120 Gew.% beträgt. Das Foulardierverfahren kommt insbesondere beim Pad-Steam- sowie Pad-Batch-Verfahren zur Anwendung.

Die Imprägnierung kann bei 10 bis 60°C, vorzugsweise jedoch bei Raumtemperatur, vorgenommen werden. Nach der Imprägnierung und Abquetschung wird das Cellulosematerial gegebenenfalls einer Hitzebehandlung, z.B. bei Temperaturen von 80 bis 140°C unterworfen. Vorzugsweise erfolgt die Hitzebehandlung durch Dämpfen bei 95 bis 140°C, insbesondere bei 100 bis 106°C. Je nach Art der Hitzeentwicklung und des Temperaturbereiches kann die Hitzebehandlung 30 Sekunden bis 60 Minuten dauern. Bei dem Pad-Batch-Verfahren wird die imprägnierte Ware ohne Trocknung aufgerollt und anschliessend gegebenenfalls mit einer Plastikfolie verpackt, und bei Raumtemperatur 1 bis 24 Stunden gelagert.

Die Behandlung der Fasermaterialien kann aber auch in langen Flotten bei einem Flottenverhältnis von z.B. 1:3 bis 1:100, vorzugsweise 1:4 bis 1:25 und bei 10 bis 100, vorzugsweise 60 bis 98°C während etwa 1/4 bis 3 Stunden unter Normalbedingungen, d.h. unter atmosphärischem Druck in üblichen Apparaturen, z.B. einem Jigger, Jet oder einer Haspelkufe erfolgen. Gegebenenfalls kann aber auch die Behandlung bis 150°C, vorzugsweise 105 bis 140°C unter Druck in sogenannten Hochtemperatur-Apparaturen (HT-Apparaturen) durchgeführt werden.

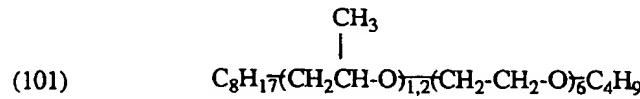
Anschliessend werden die Fasermaterialien, wenn es das Verfahren verlangt, mit heißem Wasser von etwa 90 bis 98°C und dann mit warmem und zuletzt mit kaltem Wasser gründlich gespült, gegebenenfalls neutralisiert und hierauf vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen getrocknet.

In den nachfolgenden Beispielen, die zur Veranschaulichung der Erfindung dienen, beziehen sich die Prozente stets auf das Gewicht.

Herstellung der Formulierungen:

Beispiel 1:

7,2 g einer 50%igen wässrigen Lösung von Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 4000 werden zu
50,0 g deionisiertem Wasser gegeben.
35 Dann werden nacheinander
8,2 g einer 40%igen Lösung des Na-Salzes des 2-Ethylhexylschwefelsäureesters
6,4 g des Anlagerungsproduktes aus 6 Mol Ethylenoxid und 1 Mol Isotridecylalkohol (Gehalt an Aktivsubstanz: 90%),
25,5 g des nichtionogenen endgruppenverschlossenen Tensids der Formel



40 und
2,7 g 3,5,5-Trimethylhexanol
45 zugeführt.
50 Man erhält eine leicht viskose Formulierung, deren Trübungspunkt bei 35,2°C liegt.

Beispiel 2:

7,2 g einer 50%igen wässrigen Lösung von Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 4000 werden zu
55 50,0 g deionisiertem Wasser gegeben.
Dann werden nacheinander
8,2 g einer 40%igen Lösung des Na-Salzes des 2-Ethylhexylschwefelsäureesters

6,4 g des Anlagerungsproduktes aus 3 Mol Ethylenoxid und 1 Mol eines C₁₀-Fettalkohols
 25,5 g des nichtionogenen endgruppenverschlossenen Tensids der Formel (101) und
 2,7 g 3,5,5-Trimethylhexanol
 zugerührt.

5 Man erhält eine leicht viskose Formulierung, deren Trübungspunkt bei 28,3°C liegt.

Beispiel 3:

7,2 g einer 50%igen wässrigen Lösung von Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 4000 werden

10 zu

50,0 g deionisiertem Wasser gegeben.

Dann werden nacheinander

8,2 g einer 40%igen Lösung des Na-Salzes des 2-Ethylhexylschwefelsäureesters,

6,4 g des Anlagerungsproduktes aus 1 Mol eines C₉-C₁₁-Fettalkohols und 4 Mol Ethylenoxid,

15 25,5 g des nichtionogenen endgruppenverschlossenen Tensids der Formel (101) und

2,7 g 3,5,5-Trimethylhexanol

zugerührt.

Man erhält eine leicht viskose Formulierung, deren Trübungspunkt bei 33,5°C liegt.

20 Beispiel 4:

7,2 g einer 50%igen wässrigen Lösung von Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 4000 werden
 zu

50,1 g deionisiertem Wasser gegeben.

Dann werden nacheinander

8,2 g einer 40%igen Lösung des Na-Salzes des 2-Ethylhexylschwefelsäureesters,

9,5 g des Anlagerungsproduktes aus 1 Mol eines C₉-C₁₁-Fettalkohols und 4 Mol Ethylenoxid,

22,3 g des nichtionogenen endgruppenverschlossenen Tensids der Formel (101) und

2,7 g 3,5,5-Trimethylhexanol

30 zugerührt.

Man erhält eine leicht viskose Formulierung, deren Trübungspunkt bei 38,6°C liegt.

Beispiel 5:

35 7,2 g einer 50%igen wässrigen Lösung von Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 4000 werden
 zu

50,1 g deionisiertem Wasser gegeben.

Dann werden nacheinander

8,2 g einer 40%igen Lösung des Na-Salzes des 2-Ethylhexylschwefelsäureesters,

40 12,7 g des Anlagerungsproduktes aus 1 Mol eines C₉-C₁₁-Fettalkohols und 4 Mol Ethylenoxid,

19,1 g des nichtionogenen endgruppenverschlossenen Tensids der Formel (101) und

2,7 g 3,5,5-Trimethylhexanol

zugerührt.

Man erhält eine leicht viskose Formulierung, deren Trübungspunkt bei 41,5°C liegt.

45

Beispiel 6:

7,2 g einer 50%igen wässrigen Lösung von Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 4000 werden
 zu

50,0 g deionisiertem Wasser gegeben.

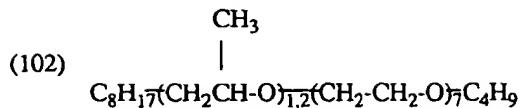
Dann werden nacheinander

8,2 g einer 40%igen Lösung des Na-Salzes des 2-Ethylhexylschwefelsäureesters,

6,4 g des Anlagerungsproduktes aus 1 Mol eines C₉-C₁₁-Fettalkohols und 4 Mol Ethylenoxid,

25,5 g des nichtionogenen endgruppenverschlossenen Tensids der Formel

55



5

und

2,7 g 3,5,5-Trimethylhexanol

zugeführt.

10 Man erhält eine leicht viskose Formulierung, deren Trübungspunkt bei 37,7°C liegt.

Beispiel 7a: Durchführung der Acrylsäure-Polymerisation in Gegenwart eines Oxalkoholethoxylates (Komponente (c)):

15 In einem Planschliffkolben mit Heizmantel werden

110,0 g deionisiertes Wasser,

38,0 g des Umsetzungsproduktes aus einem Mol eines C₁₃-Oxalkohol und 4 Mol Ethylenoxid bei 20° bis 30°C vorgelegt und auf 88-92°C erwärmt. Es entsteht eine milchig trübe, weisse Emulsion. Bei 90°C werden gleichzeitig

20 38 g Acrylsäure und eine Initiatorlösung bestehend aus

0,2 g Kaliumpersulfat gelöst in 0,6 g Wasser

zudosiert. Die Dosierzeit für die Acrylsäure beträgt 180 Minuten, für die Initiatorlösung 195 Minuten. Anschliessend wird die entstandene Polymerlösung noch ca. 15 bis 30 Minuten nachgerührt und dann auf 25°C abgekühlt. Während der Abkühlphase werden unterhalb von 70°C

25 4,5 g Natronlauge (30%ig)
bei guter Rührung zugegeben. Die milchige Polymer-Emulsion wird nun klar, farblos und homogen.Beispiel 7b: Herstellung der erfindungsgemässen Formulierung:

30 Bei einer Temperatur von 20 bis 30°C werden der in Beispiel 7a hergestellten Polymerlösung

413,3 g deionisiertes Wasser,

88,0 g Cumoisulfonat-Na-Salz (40%ig),

272,0 g des nichtionogenen Tensids der Formel (101) und

29,0 g Trimethylhexanol

35 zugegeben.

Das Schaumvolumen der so hergestellten erfindungsgemässen Zusammensetzung beträgt 10 ml. (Prüfmethode vgl. Beispiele 12 bis 16)

Beispiele 8 bis 11:

40

Man verfährt wie in den Beispielen 7a und 7b beschrieben unter Verwendung der in der Tabelle 1 angegebenen Einzelkomponenten:

45

50

55

Tabelle 1:

	Einzelkomponenten	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11
5	deionisiertes Wasser	101,9 g	100,0 g	150,0 g	100,0 g
	Anlagerungsprodukt aus einem C ₁₃ -Oxoalkohol und 4 Mol Ethylenoxid				
10	Anlagerungsprodukt aus einem C ₁₃ -Oxoalkohol und 8 Mol Ethylenoxid		35,0 g	52,6 g	
	Anlagerungsprodukt aus einem C ₁₃ -Oxoalkohol und 20 Mol Ethylenoxid	35,6 g			35,0 g
15	Acrylsäure 100%	35,6 g	35,0 g	52,6 g	35,0 g
	Kaliumpersulfat	0,18 g	0,18 g	0,27 g	0,18 g
	deionisiertes Wasser	5,6 g	5,5 g	8,3 g	5,5 g
20	NaOH 30%	4,2 g	4,1 g	6,2 g	4,1 g
	deionisiertes Wasser	382,5 g	376,4 g	286,2 g	376,4
	Cumolsulfat-Na-Salz	81,5 g	80,0 g	80,0 g	80,0 g
25	Nichtionogenes Tensid der Formel (101)	251,9 g	247,3 g	247,3 g	247,3 g
	Trimethylhexanol	26,9 g	26,4 g	26,4 g	26,4 g
30	Umsetzungsprodukt aus Isotridecylalkohol und 5-6 Mol Ethylenoxid	74,1 g	90,1 g		
	Umsetzungsprodukt aus Decylalkohol und 3 Mol Ethylenoxid			90,1 g	90,1 g
35	Total	1000 g	1000 g	1000 g	1000 g
	Schaumverhalten gemäss DIN 53902	40 ml	40 ml	30 ml	50 ml

40 Applikationsbeispiele

In den folgenden Beispielen 12 bis 16 werden die erfindungsgemässen Formulierungen auf ihr Schaumverhalten nach DIN 53902 getestet. Wird unter diesen Prüfungsbedingungen ein Schaumvolumen von ≤ 50 ml erreicht, gilt die entsprechende Formulierung als schaumarm.

45 Beispiel 12:

200 ml einer Lösung, die im Liter 2,5 g der in Beispiel 1 hergestellten Formulierung enthält und die mit NaOH auf einen pH-Wert von 10 eingestellt ist, werden nach DIN 53902 auf ihr Schaumverhalten geprüft. Unter diesen Prüfungsbedingungen beträgt das Schaumvolumen 20 ml.

50 Beispiel 13:

Man verfährt wie in Beispiel 12 beschrieben mit dem Unterschied, dass man anstelle der in Beispiel 1 hergestellten Formulierung 2,5 g der in Beispiel 2 hergestellten Formulierung verwendet. Das Schaumvolumen beträgt 20 ml.

Beispiel 14:

Man verfährt wie in Beispiel 12 beschrieben mit dem Unterschied, dass man anstelle der in Beispiel 1 hergestellten Formulierung 2,5 g der in Beispiel 3 hergestellten Formulierung verwendet. Das Schaumvolumen beträgt 30 ml.

Beispiel 15:

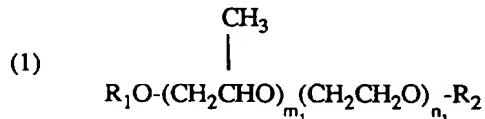
Man verfährt wie in Beispiel 12 beschrieben mit dem Unterschied, dass man anstelle der in Beispiel 1 hergestellten Formulierung 2,5 g der in Beispiel 4 hergestellten Formulierung verwendet. Das Schaumvolumen beträgt 50 ml.

Beispiel 16:

Man verfährt wie in Beispiel 12 beschrieben mit dem Unterschied, dass man anstelle der in Beispiel 1 hergestellten Formulierung 2,5 g der in Beispiel 6 hergestellten Formulierung verwendet. Das Schaumvolumen beträgt 40 ml.

20 Patentansprüche

1. Schaumarmes, wässriges Textilhilfsmittel, enthaltend
 - (a) ein nichtionogenes Tensid der Formel

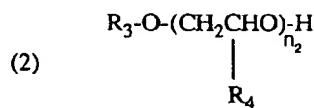


30 worin

R₁ einen streng linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen,
 R₂ einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 m₁ 0,5 bis 2 und
 35 n₁ 6 bis 9

bedeuten,

(b) ein nichtionogenes Tensid der Formel

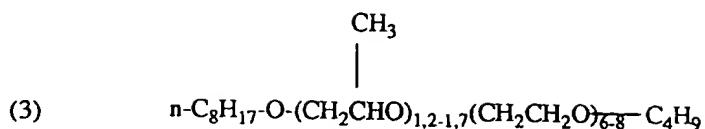


worin

R₃ C₈-C₁₈-Alkyl
 R₄ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
 n₂ 1 bis 40
 bedeuten,
 (c) eine polymere Verbindung aus einer ethylenisch ungesättigten Sulfonsäure oder Carbonsäure oder
 50 deren Anhydrid,
 (d) ein Hydrotropiermittel und gegebenenfalls
 (e) einen aliphatischen, gesättigten Monoalkohol.

2. Textilhilfsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ n-Octyl bedeutet.
- 55 3. Textilhilfsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R₂ n-Butyl bedeutet.
4. Textilhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a)

ein Mischether der Formel



10 bedeutet.

5. Textilhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) ein nichtionogenes Tensid der Formel

15 (4) $\text{R}_6 - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_{4-8} \text{H}$

ist, worin

R_6 $\text{C}_{11}\text{-C}_{13}$ -Alkyl bedeutet.

20 6. Textilhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (c) eine Polyacrylsäure verwendet wird, die ein Molekulargewicht von 2'000 bis 2'000'000 aufweist.

25 7. Textilhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (d) 2-Ethylhexylsulfat-Na-Salz verwendet wird.

8. Textilhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es
 25 (a) ein nichtionogenes Tensid der Formel (1),
 (b) ein nichtionogenes Tensid der Formel (2)
 (c) Polyacrylsäure,
 (d) 2-Ethylhexylsulfat-Na-Salz und gegebenenfalls
 (e) 3,5,5-Trimethylhexanol

30 enthält.

9. Textilhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es
 35 (a) ein nichtionogenes Tensid der Formel (3)
 (b) ein nichtionogenes Tensid der Formel (4),
 (c) Polyacrylsäure und
 (d) 2-Ethylhexylsulfat-Na-Salz
 enthält.

40 10. Textilhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert zwischen 3 und 5 aufweist.

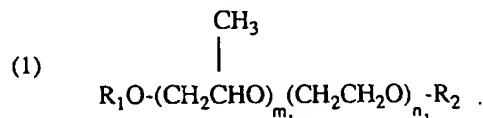
45 11. Textilhilfsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es, bezogen auf das Mittel,
 3 bis 40 Gew.% der Komponente (a),
 5 bis 40 Gew.% der Komponente (b),
 3 bis 20 Gew.% der Komponente (c)
 1-15 Gew.% der Komponente (d),
 0-10 Gew.%, der Komponente (e) und
 ad 100 % Wasser.
 enthält.

50 12. Verfahren zur Herstellung der Textilhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst die Komponente (c) durch Umsetzung einer monomeren ethylenisch ungesättigten Sulfinsäure oder Carbonsäure oder deren Anhydrid in Gegenwart einer oder mehrerer der Verbindungen des nichtionogenen Tensids (a) und/oder (b) in Anwesenheit eines Katalysators herstellt, den pH-Wert auf ca. 4,5 einstellt und dann die restlichen Komponenten hinzugibt.

55 13. Verwendung des Textilhilfsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als Netzmittel, Textilwaschmittel, Dispergiermittel oder als Stabilisator in den Peroxid-Bleichflotten.

14. Verfahren zum Netzen, Waschen und/oder Bleichen von Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass man diese Materialien in wässrigem Medium in Gegenwart eines Textilhilfsmittels, das
 (a) ein nichtionogenes Tensid der Formel

5



10

worin

R_1 einen streng linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen,
 R_2 einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

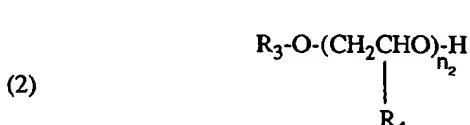
15

m_1 0,5 bis 2 und
 n_1 6 bis 9

bedeuten,

(b) ein nichtionogenes Tensid der Formel

20



25

worin

R_3 $\text{C}_6\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$

R_4 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

n_2 1 bis 40

bedeuten,

30

(c) eine polymere Verbindung aus einer ethylenisch ungesättigten Sulfonsäure oder Carbonsäure oder deren Anhydrid; oder

(d) ein Hydrotropiermittel und gegebenenfalls

(e) einen aliphatischen, gesättigten Monoalkohol enthält,

behandelt.

35

15. Verfahren gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet dass ein Textilhilfsmittel verwendet wird, das

- (a) ein nichtionogenes Tensid der Formel (3)
- (b) ein nichtionogenes Tensid der Formel (4),
- (c) Polyacrylsäure und
- (d) 2-Ethylhexylsulfat-Na-Salz

40

enthält.

45

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass man das Textilhilfsmittel in einer Menge von 0,1 bis 60 g, vorzugsweise 0,2 bis 10 g pro Liter Flotte einsetzt.

50

17. Das nach einem der Ansprüche 14 bis 16 behandelte Fasermaterial.

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 81 0454

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE														
Kategorie	Kenntzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Bereit Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)											
P,X	DE-C-42 43 643 (HENKEL) * Seite 2, Zeile 46 - Seite 4, Zeile 35; Ansprüche *	1-3,8,11 ---	C11D1/825 D06L3/02 C11D3/37 D06M13/17											
D,A	WO-A-92 15664 (CIBA-GEIGY) * Ansprüche; Beispiele 6,7 *	1-17 ---												
A	EP-A-0 462 059 (CIBA-GEIGY) * Ansprüche *	1-17 ---												
A	EP-A-0 308 221 (ROHM AND HAAS COMPANY)	1 ----												
RECHERCHIERTE SACHGEHIEDE (Int.Cl.)														
C11D D06L D06M														
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchiert</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>21. November 1994</td> <td>Grittern, A</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE <table border="0" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überwacht zusammen Dokument </td> </tr> </table> </td> </tr> </table>				Recherchiert	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	21. November 1994	Grittern, A	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE <table border="0" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überwacht zusammen Dokument </td> </tr> </table>			X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überwacht zusammen Dokument
Recherchiert	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer												
DEN HAAG	21. November 1994	Grittern, A												
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE <table border="0" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überwacht zusammen Dokument </td> </tr> </table>			X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überwacht zusammen Dokument										
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überwacht zusammen Dokument													